

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

Wrocław, 14.07.2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Walczak

pt. „Synteza nowych funkcjonalnych układów metalosupramolekularnych na bazie ligandów ambidentnych i jonów metali d elektronowych”

Powierzona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Anny Walczak została wykonana pod kierunkiem Pana prof. UAM dr. hab. Artura R. Stefankiewicza w Laboratorium Nanostruktur Funkcjonalnych Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Tytuł dysertacji jest aktualny i ciekawy, doskonale wpisujący się w obszary badawcze z wielkimi sukcesami eksplorowane przez Promotora pracy.

Chemia supramolekularna, zapoczątkowana przetomowymi pracami laureata Nagrody Nobla z 1987 r. prof. Jean-Marie Lehna, jest od lat intensywnie zgłębianym tematem. Jej kunszt polega na tworzeniu układów składających się z dyskretnie potączonych fragmentów molekularnych. To co wyróżnia ten rodzaj potąceń, od tych bazujących na wiązaniach kowalencyjnych, to tworzenie subtelných, stałych i odwracalnych dużo bardziej labilnych oddziaływań pomiędzy elementami składowymi, cząsteczkami lub agregatami. Występująca w tych układach dynamika i odwracalność wiązań niekowalencyjnych daje możliwość konstruowania rozbudowanych architektur supramolekularnych, modyfikacji istniejących poprzez wymianę składników budulcowych oraz interakcji typu „gość-gospodarz”. Jeśli do tego typu układów wprowadzimy jony metali w charakterze łączników, wówczas mówimy o chemii metalosupramolekularnej (termin wprowadzony przez Edwina C. Constable'a w 1994 r.) bazującej na wiązaniach koordynacyjnych powstających w procesie samoorganizacji pomiędzy jonami metali, a grupami donorowymi ligandów. Badanie tego typu struktur jest ważne nie tylko z punktu widzenia poszukiwań podstawowych, ale również późniejszych walorów aplikacyjnych, np. w katalizie, oraz w zrozumieniu wielu procesów biologicznych, które często są inspiracją dla chemii supramolekularnej. W tę retorykę umiejętnie wkomponowują się prace badawcze Pani mgr Anny Walczak, której nadrzędnym celem było określenie wydajnych ścieżek syntezy ligandów ambidentnych na bazie pirydyllo- β -diketonów oraz metaloligandów zdolnych do tworzenia wiązań koordynacyjnych z wybranymi jonami metali oraz określenie ich potencjału katalitycznego, a w związku z tym, wykazanie zależności pomiędzy strukturą, a właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych materiałów funkcjonalnych.

L. John



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

Na pracę doktorską Kandydatki składają się 3 artykuły naukowe z listy *Journal Citation Reports (JCR)* opublikowane w znakomitych czasopismach, tj. *Inorganic Chemistry* (**2018**, 57, 471-477; IF₂₀₁₉ = 4,825) i *Journal of Catalysis* (2 prace: **2019**, 373, 139-146; **2019**, 376, 119-122; IF₂₀₁₉ = 7,888). Ich sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF₂₀₁₉) wynosi 20,601, dając wysoką średnią wartość 6,867 na pracę. Sam fakt przyjęcia do druku powyższych prac, po wymagającym procesie recenzji, w tak znamienitych czasopismach jest potwierdzeniem ich wysokiego poziomu merytorycznego. Analiza oświadczeń współautorów publikacji nie pozostawia wątpliwości dotyczących wiodącej roli Doktorantki w ich powstanie.

W pierwszej pracy, opublikowanej na łamach *Inorganic Chemistry* (**2018**, 57, 471-477), opisano wydajną ścieżkę syntezy termodynamicznie stabilnych związków koordynacyjnych Pd(II) zawierających ambidentne ligandy pirydyl-β-diketonowe. Badania wykazały, że w zależności od pH związki te mogą występować w różnych formach izomerycznych, które można wzajemnie przeprowadzać w siebie działając kwasem lub zasadą. W pracy analizowano ich aktywność katalityczną w standardowych warunkach reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura i dowiedziono, że jedynie formy diketonowe są w stanie aktywnie katalizować tworzenie wiązań węgiel-węgiel. Ponadto wykazano, że dynamiczna natura otrzymanych związków palladu pozwala na zatrzymanie, a następnie aktywację procesu katalitycznego w dowolnym momencie, nie odnotowując obniżenia aktywności katalizatora. Opisywane w pracy badania dowiodły, że obecność w strukturze liganda dwóch wrażliwych na zmiany pH ugrupowań bezpośrednio wpływa na istotne cechy samego związku koordynacyjnego, takie jak morfologia, skład, ładunek i właściwości optyczne, które mogą być sterowane przesuwaniem równowagi kwasowo-zasadowej. Zjawisko to pozwoliło na opracowanie palladowego centrum katalitycznego, opartego na nieskomplikowanym ligandzie o właściwościach ambidentnych, w którym obecny jest każdy z dwóch izomerów. Otrzymane przez Autorkę związki koordynacyjne Pd(II) są stabilne na powietrzu, co jest praktyczne z punktu widzenia preparatyki, a sam proces katalityczny prowadzony jest w łagodnych warunkach, bez konieczności stosowania specjalistycznej aparatury do pracy w warunkach inertych. Otrzymane związki koordynacyjne uważam za perspektywiczne, ponieważ ich dynamika może być w dalszych aplikacjach wykorzystana przy opracowywaniu szeroko pojętych „inteligentnych” nanostruktur funkcjonalnych.

W kolejnej pracy (*Journal of Catalysis* **2019**, 373, 139-146), opublikowanej we współpracy z prof. UAM dr. hab. Grzegorzem Hreczycho, opisano syntezę związków koordynacyjnych Pt(II) na bazie analogicznych ligandów ambidentnych i wykazano ich aktywność katalityczną w procesie hydrosililowania olefin. Ligandy otrzymano w reakcji



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

kondensacji Claisena stosując zmodyfikowany przepis literaturowy opracowany w 2017 r. z udziałem Doktorantki.¹ Otrzymane dwa ligandy (L1 i L2) są izomerami strukturalnymi różniącymi się położeniem donorowego atomu azotu w stosunku do grupy β-diketonowej. Z ich udziałem otrzymano dwa płasko-kwadratowe związki koordynacyjne Pt(II) o składzie $[Pt(Lx)_4](NO_3)_2$ (x = 1 lub 2), które wykazały wysoką aktywność katalityczną i selektywność w reakcjach hydrosililowania szerokiej gamy substratów olefinowych i hydrosilanowych. Dowiedziono, że zakotwiczenie podstawnika β-diketonowego do centrum metalicznego miało kluczowy wpływ na jego aktywność. Choć hipoteza ta wymaga dalszej weryfikacji, to już na tym etapie można zaryzykować stwierdzenie, że otrzymane związki koordynacyjne mogą stanowić ciekawe układy zawierające różne centra metaliczne. To z kolei otwiera wachlarz zastosowań w rozmaitych reakcjach katalitycznych.

W ostatniej pracy dołączonej do cyklu monotematycznego, opublikowanej na łamach *Journal of Catalysis* (2019, 376, 119-122) jako komunikat, p. mgr Anna Walczak wraz ze współautorami opracowała układ katalityczny bazujący na prostej nieorganicznej soli miedzi(I) i ambidentnym pirydylodiketonie. Prace te prowadzone były w aspekcie otrzymania taniego, nietoksycznego, wydajnego i selektywnego układu w syntezie pierwszorzędowych amin aromatycznych pozyskiwanych w reakcji sprzęgania amoniaku (wodny roztwór) i odpowiedniego halogenku arylowego. Obecność w tych reakcjach pirydylodiketonów (testowano 3 pochodne) sprawiło, że opracowaną metodę można łatwo zastosować w konkurencyjnie łagodnych warunkach, tj. nawet w temperaturze 25 °C, co jest przełomem w porównaniu do dotychczas opisanych procedur. Mimo że na chwilę obecną nie udało się wyłuszczyć korelacji pomiędzy strukturą ligandu, a obserwowaną reaktywnością, to wydaje się, że w najbliższym czasie doniesienie to pozwoli na poznanie szczegółowego mechanizmu badanej reakcji katalitycznej.

Wyniki opublikowane w powyższych trzech pracach zostały rzetelnie opisane w polskojęzycznym wprowadzeniu do rozprawy doktorskiej. Analiza autoreferatu utwierdziła mnie w przekonaniu, że Doktorantka posługuje się prawidłowym językiem specjalistycznym i nabyła umiejętności prowadzenia logicznego i klarownego wywodu. Tekst został wzbogacony licznymi rysunkami, schematami i widmami, co ułatwiło sprawne analizowanie treści i toku rozumowania Autorki. Nie ustrzegła się jednak pewnych niefortunnych, bądź archaicznych określeń, takich jak: „związki kompleksowe” lub „kompleksy” w odniesieniu do związków koordynacyjnych, „struktura krystalograficzna” zamiast krystaliczna, „systemy

¹ Kołodziejki, M.; Walczak, A.; Hnatejko, Z.; Harrowfield, J.; Stefankiewicz, A. R. *Polyhedron* **2017**, 137, 270-277.



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

chemiczne" w odniesieniu do związków chemicznych, czy „ligand kleszczowy”. Są to jednak uwagi wynikające z roli recenzenta i nie wpływają na moją wysoką merytoryczną opinię na temat dysertacji.

Pozostały dorobek naukowy Kandydatki jest co najmniej wyróżniający, jeśli nie wybitny, jak na początkowy etap kariery naukowej. Pani mgr Anna Walczak jest współautorką aż 10 publikacji z listy JCR. Są to, między innymi, prace opublikowane w *Nature Chemistry* (IF₂₀₁₉ = 21,687), *Nature Communications* (IF₂₀₁₉ = 12,121), *Chemical Communications* (IF₂₀₁₉ = 5,996), *Journal of Catalysis* (IF₂₀₁₉ = 7,888), czy *Chemistry – A European Journal* (IF₂₀₁₉ = 4,857). Zgodnie z danymi z dokumentacji, ich sumaryczny oraz średni współczynnik oddziaływania (IF) wynoszą odpowiednio 92,554 i 7,119, a całkowita liczba cytowań artykułów Doktorantki wynosi 56 (49 bez autocytowań). Jej indeks Hirscha ma wartość 5 (dane na dzień 01.06.2020 r.), co jest wynikiem wzorcowym w rozumieniu twórcy tego wskaźnika, biorąc pod uwagę, że pierwsza praca została opublikowana w 2015 r. Wyniki badań własnych prezentowała na 5 międzynarodowych konferencjach (1 komunikat ustny i 4 prezentacje plakatowe) oraz 7 ogólnopolskich (w tym 5 wykładów i 2 plakaty). Kandydatka wykazała się również w efektywnym pozyskiwaniu funduszy na badania, będąc laureatką programów ETIUDA (2019 r.) i PRELUDIUM (2017 r.) Narodowego Centrum Nauki. Jej praca naukowa była wielokrotnie nagradzana, m.in. dwukrotnie Nagrodą Zespołową Rektora UAM I stopnia (2017 i 2019 r.), Stypendium Miasta Poznania dla Młodych Badaczy (2018 r.), itp. Pani mgr Anna Walczak była również wykonawcą w projektach Promotora, takich jak w prestiżowym HOMING PLUS Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, IUVENTUS PLUS Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, LIDER Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz SONATA Narodowego Centrum Nauki. Należy również odnotować dwa staże naukowe, które odbyła w światowej klasy ośrodkach, mianowicie w grupie prof. Jonathana R. Nitschke w Uniwersytecie w Cambridge (4 miesiące w 2017 r. w ramach programu Erasmus) oraz w grupie badawczej prof. Floriana Monniera w Montpellier (Instytut Charles Gerhardt de Montpellier, Francja; staż 3 miesięczny w 2018 r.), który odbyła w ramach stypendium „INNChem – rozwój kompetencji doktorantów kluczowych w pracy o charakterze badawczo-rozwojowym”. Zapewne bez możliwości współpracy z Panem prof. A. R. Stefankiewiczem dorobek ten nie byłby aż tak imponujący, ale świadczy to tylko o przemyślanych i trafnych wyborach Doktorantki, co należy również docenić w aspekcie organizacyjnym.

Reasumując, przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Anny Walczak została zrealizowana na najwyższym światowym poziomie. W związku z tym, bez żadnych wątpliwości stwierdzam, że poziom dysertacji zdecydowanie przekracza wszystkie wymogi



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Łukasz JOHN
Kierownik Zespołu Chemii Biomateriałów
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: lukasz.john@chem.uni.wroc.pl

i warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” oraz w §5 ust. 1 „Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora” (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) oraz na podstawie art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych i z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Pracę doktorską Pani mgr Anny Walczak oceniam jako bardzo dobrą i pragnę zaznaczyć, że jest wyróżniająca na tle opracowań, które do tej pory miałem przyjemność recenzować. Fakt ten wynika z wysokich standardów, jakie panują w laboratorium kierowanym przez prof. Artura Stefankiewicza. Doktorantka w pełni dostosowała się do tych wymagań. Praca jest na bardzo wysokim poziomie merytorycznym oraz zawiera elementy nowości naukowej. W związku z tym, z przekonaniem zwracam się z wnioskiem do odpowiedniej Rady Dyscypliny Naukowej UAM w Poznaniu o rozważenie wyróżnienia przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej. Przemawia za tym materiał zawarty w dokumentacji, ale przede wszystkim światowy poziom prowadzonych badań i portfolio Kandydatki. Osobiście jestem zdania, że w tej klasy młodych naukowców powinniśmy inwestować w Polsce i zrobić wszystko, aby zatrzymać ich w kraju zatrudniając w macierzystych jednostkach, zapewniając odpowiednie warunki do komfortowej pracy. Fakt ten powinien również pozostawać w dobrze rozumianym interesie Wydziału Chemii UAM w Poznaniu.

Z wyrazami szacunku
Łukasz John